

Starch intermediate product, a process for producing a starch intermediate product, and a process for further processing of a starch intermediate product**Publication number:** DE4223471**Publication date:** 1994-01-27**Inventor:** FRISCHE RAINER DR (DE); BEST BERND (DE); SCHOMANN HERMANN (DE); HOFF HEINZ GEORG DR RER NAT (CH)**Applicant:** BATTELLE INSTITUT E V (DE); EMS CHEMIE AG ZUERICH (CH)**Classification:****- international:** *C08B30/12; C08B30/20; C08B31/00; C08B31/04; C08L3/06; C08L101/16; C08B30/00; C08B31/00; C08L3/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08B30/20; B29C43/00; B29C45/00; B29C47/00; B29D7/01***- european:** C08B30/12; C08B31/00; C08B31/04; C08L3/06**Application number:** DE19924223471 19920716**Priority number(s):** DE19924223471 19920716**Also published as:**

EP0579197 (A2)

US5430140 (A1)

JP6206903 (A)

EP0579197 (A3)

Report a data error here

Abstract not available for DE4223471

Abstract of corresponding document: **US5430140**

A process for producing a starch intermediate product in which the reactive hydroxy groups are activated by swelling and disintegrating starch with dilute aqueous-alkali lye, precipitating the disintegrated starch from an aqueous-alkali solution by adding a precipitant which is miscible with water, separating the precipitated disintegrated starch, which exists in a highly activated form, from the filtrate producing a starch intermediate product, and drying the starch intermediate product. A starch intermediate product produced by this process results in a starch which exists in a highly activated form but which is stable in storage.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 42 23 471 C 2

⑤① Int. Cl.⁸:
C 08 B 30/00
C 08 B 30/20
C 08 B 31/00
C 08 B 35/00

②① Aktenzeichen: P 42 23 471.9-41
②② Anmeldetag: 16. 7. 92
④③ Offenlegungstag: 27. 1. 94
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 14. 3. 98

DE 42 23 471 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
EMS-Inventa AG, Zürich, CH

⑦④ Vertreter:
Müller-Boré & Partner, 81671 München

⑦② Erfinder:
Frische, Rainer, Dr., 6000 Frankfurt, DE; Best, Bernd,
8082 Mörfelden, DE; Schomann, Hermann, 6070
Langen, DE; Hoff, Heinz Georg, Dr.rer.nat., Domat,
CH

⑤② Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 15 67 364
DE-AS 15 67 379
GB 13 02 942
CA, Vol. 88, 1977, Ref. 74848e;
JP-Abstr. 61-213202 (A);
DE-Z: StÄRKE, 1989, S. 261-265:

⑤④ Stärkez Zwischenprodukt, Verfahren zu dessen Herstellung sowie Verfahren zu dessen Weiterverarbeitung

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen, hochakti-
vierten Stärkez Zwischenprodukts, bei dem die reaktionsfähi-
gen Stärke-Hydroxygruppen durch die folgenden Schritte
aktiviert werden:

- a) Quellung, Desintegration und Lösung der Stärke bei
Temperaturen von 20 bis 100°C während einer Zeitspanne
von 0,5 bis 3 Stunden mit verdünnter wäßriger Alkalilauge
mit einer Konzentration von 0,5—10 Gew.-%, welche in
Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge an
festem Natriumhydroxid zur Stärke, zugegeben wird,
- b) Fällung der desintegrierten Stärke aus dieser wäßrig-alka-
lischen Lösung durch Zugabe eines mit Wasser mischbaren
Fällungsmittels,
- c) Abtrennung der gefällten, in hochaktiver Form vorliegen-
den Stärke vom Filtrat unter Erhalt eines Stärkez Zwischenpro-
duktes,
- d) Trocknung des Stärkez Zwischenproduktes.

DE 42 23 471 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft den in den Patentansprüchen angegebenen Gegenstand. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Stärkezwischenprodukts, durch das die reaktionsfähigen Hydroxygruppen einer Stärke aktiviert werden sowie das Stärkezwischenprodukt selber, in dem die Stärke in einer lagerstabilen, hochaktivierten Form vorliegt und durch das genannte Verfahren erhältlich ist. Des Weiteren betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Weiterverarbeitung des Stärkezwischenprodukts durch Umsetzung der hochaktivierten Stärke mit Modifizierungsmitteln, wobei diese modifizierte Stärke mit Additiven zu Stärkewerkstoffen weiterverarbeitet werden können.

Aus den verschiedensten Gründen ist es erwünscht, Stärke und Amylose chemisch zu modifizieren, d. h. in Derivate zu überführen. Hierbei sind die hochderivatisierten Stärken bzw. Amylosen, die einen Substitutionsgrad von ca. 2 und größer aufweisen für die Erzeugung von Produkten mit gegenüber von Stärke deutlich veränderten Eigenschaften besonders interessant. Bevorzugte Stärke- bzw. Amylose-derivate sind Stärkeacyl- bzw. Amyloseacylverbindungen, insbesondere Stärkeacetat und Amyloseacetat.

Stärke- und Amylose müssen gemäß Stand der Technik unter aggressiven Bedingungen derivatisiert werden. Eine entsprechende Vorschrift für die Herstellung von Stärke- und Amyloseacetaten findet sich im Houben-Weyl, Teil III, 4. Auflage, Seite 2153 ff. oder in US-A-3,549,619. Diese aggressiven Bedingungen umfassen hohe Reaktionstemperaturen, konzentrierte Reagenzien wie Anhydride und Säuren sowie insbesondere Laugen, wie z. B. 50%ige Natronlauge, zur Aktivierung der Stärke, und sehr lange Reaktionszeiten, wie 5 Stunden und länger für Substitutionsgrade von 2,5 und größer. Als Folge davon resultieren Kettenspaltungs- und Zersetzungsreaktionen. Die Kettenlänge der resultierenden Stärke- bzw. Amyloseverbindung ist gegenüber dem Ausgangsmakromolekül Stärke bzw. Amylose erheblich reduziert. Werden anstelle der Laugen Amine eingesetzt, wie z. B. Pyridin, so sind diese nur äußerst schwer von den acylierten Produkten abzutrennen. Der charakteristische Geruch, welcher der chemischen Stoffklasse Amine zu eigen ist, fällt im acetylierten Produkt auch in geringen Verunreinigungsmengen unangenehm auf.

In allen Derivatisierungs- bzw. Acylierungsverfahren gemäß dem Stand der Technik erfolgen neben dem bereits erwähnten Kettabbau auch Zersetzungsreaktionen, welche zu farbintensiven Begleitstoffen führen.

Die Abtrennung dieser farbintensiven Begleitstoffe vom erwünschten farblosen Stärke- bzw. Amyloseacylprodukt ist ausgesprochen schwierig, zum Teil nicht möglich.

Besonders bei der weitgehenden Acylierung von Amylose und amylosereichen Stärken gemäß den bekannten Verfahren, treten die beschriebenen Nachteile und Schwierigkeiten besonders stark hervor. Wegen der linearen Kettenstruktur der Amylose im Gegensatz zur verzweigten Kettenstruktur des Amylosepektins, ist hier die Kettenspaltung während der Modifizierungsreaktion besonders ausgeprägt und nachteilig für die spätere Erzeugung von Werkstoffen.

Zudem erschwert die aus der linearen Kettenstruktur der Amylose resultierende Fähigkeit, polare und unpo-

lare Substanzen zu komplexieren, die Abtrennung der unerwünschten Reaktionsprodukte und damit die Gewinnung reiner Amylose- bzw. Hochamylosestärkeacylverbindungen.

Ein weiterer Nachteil des Stands der Technik ist, daß die Acylierung der einzelnen Moleküle nicht gleichmäßig und gleichartig erfolgt, weil die festen Stärkepartikel von außen nach innen derivatisiert werden. Die zuerst acylierten Makromoleküle sind somit den aggressiven Derivatisierungsbedingungen länger ausgesetzt als die zuletzt umgesetzten. Dies hat zur Folge, daß die zuerst acylierten Moleküle häufiger Kettenbrüche erleiden und auch höher derivatisiert sind, d. h. einen höheren Substitutionsgrad aufweisen, als die zuletzt umgesetzten Moleküle. Das resultierende derivatisierte Produkt besteht daher aus Acylverbindungen mit unterschiedlichen Substitutionsgraden, d. h. es liegt eine inhomogene Derivatisierung der Stärke bzw. der Amylose vor.

Chemical Abstracts, Vol. 86, 1977, Ref. 7484e, beschreibt die Herstellung eines Bindemittels aus Stärke für die Tablettenproduktion. Hierzu wird eine wäßrige Stärkelösung mit Natronlauge oder Natriumbicarbonat oder auch mit aliphatischen Aminen behandelt, d. h. 60 Minuten bei 45 bis 50°C gerührt sowie 20 Stunden bei Raumtemperatur gehalten und dann zur Entfernung von Nebenprodukten abfiltriert, wobei die Stärke auf der Nutsche liegen bleibt. Die erhaltene Stärke liegt nicht in aktivierter Form vor.

Gemäß JP 61-213 202 A2 wird eine der Verwendung (z. B. für Geleebonbons) entsprechend hohe Viskosität gewünscht, d. h. es darf nur eine Quellung und keine Desintegration der Stärke stattfinden. Daher wird hier bei Temperaturen unterhalb der Verkleisterungstemperatur und im schwachsauren bis leicht alkalischen pH-Bereich gearbeitet. Eine Fällungsreaktion der Stärke findet nicht statt.

DE 15 67 364 C2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Klebemittels, bei dem die Desintegrationsreaktion bei einer vorausgewählten, für Kleber geeigneten Viskosität durch Zugabe von Alaun und Borax gestoppt wird. Durch Zugabe dieser anorganischen Salze erfolgt eine Desaktivierung der Stärke.

GB-A-1 302 942 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Klebers, wobei die Verkleisterungsreaktion durch Zugabe eines Reaktionsstoppers, wie Alaun, Natriumbisulfat, Magnesiumsulfat, Natriumbicarbonat etc. beendet wird. Zurück bleibt eine desaktivierte, viskose Masse, die als Klebemittel geeignet ist.

In der Zeitschrift: Stärke, 1989, Seiten 261 bis 265, wird beschrieben, daß die alkalische Verkleisterung von Weizenstärke von der Stärke- und der Alkalikonzentration abhängt und bei höheren Temperaturen und Alkali/Stärke-Verhältnissen rascher abläuft. Trotz beträchtlicher Quellung, Deformierung und Zerbrechen der Körner bleibt die Doppelbrechung unter polarisiertem Licht bestehen, d. h. es erfolgt keine komplette Desintegration der Stärkekörner.

Aus der DE-AS 15 67 379 ist ein Verfahren zum Herstellen von modifizierter Stärke bekannt, bei dem native Stärke in einer wäßrigen Suspension bis zum Quellungspunkt der Stärke, bei dem die Stärkekörner angequollen oder aufgequollen, aber nicht verkleistert sind, erhitzt, oder aufgequollen vor oder nach der Erhitzung auf dem Quellungspunkt durch Zugabe eines Lösungsmittels das Wasser und die grenzflächenaktiven Stoffe entzieht und die so erzeugte Stärke abtrennt und trocknet.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, die obigen Nachteile des Stands der Technik zu überwinden und ein

Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen, hochaktiven Stärkezwischenprodukts zur Verfügung zu stellen, wobei die ursprüngliche Kettenlänge der Makromoleküle weitgehend erhalten bleibt und die derivatisierten Produkte gegebenenfalls durch einfaches Umfällen in reiner Form erhalten werden können.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren gemäß Anspruch 1, dem Stärkezwischenprodukt gemäß Anspruch 8 sowie das Verfahren zur Weiterverarbeitung des Stärkezwischenprodukts gemäß Anspruch 9 gelöst.

In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung enthalten.

Es wurde festgestellt, daß überraschenderweise sich jede Stärke mit verdünnter Alkalilauge aufschließen und als Feststoff ausfällen läßt, wobei ein hochreaktives, isolierbares Stärkezwischenprodukt erhalten wird, dessen Aktivität im trockenen Zustand überraschenderweise über lange Zeit erhalten bleibt, so daß die Stärke in hochaktivierter Form gelagert und zu beliebigen Derivatisierungsprodukten weiterverarbeitet werden kann.

Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen hochaktivierten Stärkezwischenproduktes werden die reaktionsfähigen Stärke-Hydroxygruppen durch die folgenden Schritte aktiviert:

- a) Quellung, Desintegration und Lösung der Stärke bei Temperaturen von 20 bis 100°C während einer Zeitspanne von 0,5 bis zu 3 Stunden mit verdünnter wäßriger Alkalilauge mit einer Konzentration von 0,5–10 Gew.-%, welche in Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge an festem Natriumhydroxid zur Stärke, zugegeben wird,
- b) Fällung der desintegrierten Stärke aus dieser wäßrig-alkalischen Lösung durch Zugabe eines mit Wasser mischbaren Fällungsmittels,
- c) Abtrennung der gefällten, in hochaktivierter Form vorliegenden Stärke vom Filtrat unter Erhalt eines Stärkezwischenproduktes,
- d) Trocknung des Stärkezwischenproduktes.

Mit diesem erfindungsgemäßen Aktivierungsverfahren kann jede Stärke zum erfindungsgemäßen, hochaktivierten und lagerstabilen Stärkezwischenprodukt umgesetzt werden. Die eingesetzte Stärke besitzt einen Amylosegehalt von bis zu 100 Gew.-%, d. h. auch reine Amylose und Niedrigamylosestärketypen sind nach erfindungsgemäßem Verfahren aktivierbar.

Im Schritt a) wird die Stärke mit verdünnter, wäßriger Alkalilauge, welche bevorzugt Natron- oder Kalilauge ist und eine Konzentration von 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 4 Gew.-% aufweist und in Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge an festem Natriumhydroxid zur Stärke, eingesetzt wird, bei Temperaturen von 20 bis 100°C, bevorzugt 30 bis 60°C, besonders bevorzugt bei 35 bis 45°C, während einer Zeitspanne von 0,5 bis 3 Stunden, bevorzugt 1 bis 2 Stunden, gequollen und desintegriert, wobei ein Stärkekleister in Form einer höher viskosen Lösung resultiert. Gemäß Schritt b) wird dann ohne zu neutralisieren aus dieser höher viskosen, alkalischen Lösung die Stärke ausgefällt, wobei Alkohole bevorzugte und Methanol und Ethanol besonders bevorzugte Fällungsmittel sind. Auch geht hierbei praktisch die gesamte Alkalimenge mit in das Filtrat über. Die ausgefallene Stärke wird dann gemäß Schritt c) vom Filtrat abgetrennt, wobei alle Verunreinigungen im alkalischen Filtrat zurückbleiben; gegebenenfalls wird mit Fällungsmittel nachgewa-

schen oder durch einfaches Umfällen gereinigt.

Nach dem Trocknen der nun in hochaktivierter Form vorliegenden Stärke gemäß Schritt d) liegt ein lagerstabiles Stärkezwischenprodukt vor, welches in vereinfachter Weise, besonders im wasserfreien bzw. nicht-wäßrigen Medium zum gewünschten Derivat weiterverarbeitet werden kann.

Das Verfahren zur Weiterverarbeitung des Stärkezwischenproduktes umfaßt

- a) die Umsetzung des Stärkezwischenproduktes zu einer homogenen derivatisierten Stärke durch Reaktion ihrer hochaktivierten Hydroxygruppen mit Modifizierungsmitteln, ausgewählt aus der Gruppe der Ether-, Ester-, Urethan- und Acetal-bildenden Stoffen und wahlweise zusätzlich
- b) die Verarbeitung der homogenen derivatisierten Stärke mit Additiven, insbesondere Weichmachern, zu Stärkewerkstoff, sowie
- c) die Verarbeitung des Stärkewerkstoffes zu Formteilen, Filmen oder Folien.

Bevorzugte Modifizierung ist die Umsetzung mit Alkylenoxiden, insbesondere mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Eine weitere bevorzugte Derivatisierung ist die Reaktion mit organischen Säuren und/oder deren Derivaten, wie Carbonsäureanhydriden und Carbonsäurechloriden, wobei gesättigte aliphatische Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist die Acylierung mit Essigsäure und/oder Palmitinsäure und/oder deren Derivaten.

Bei der Derivatisierung kann jeder beliebige Substitutionsgrad bis zum Maximalwert von 3,0 erzielt werden. Für Derivate, die von Stärke abweichende Eigenschaften haben, sind Substitutionsgrade von 1,5 bis 3,0 bevorzugt, wobei solche mit Substitutionsgraden von 2,0 bis 3,0 besonders bevorzugt sind. Für Derivate, die stärkeähnlichen Charakter haben, sind dagegen Substitutionsgrade von 0,03 bis 0,45 bevorzugt und solche mit 0,20 bis 0,40 besonders bevorzugt.

Erfindungsgemäßes Verfahren zur Weiterverarbeitung des Stärkezwischenproduktes umfaßt auch die Verarbeitung der modifizierten Stärke zu Stärkewerkstoffen unter Verwendung von Weichmachern. So können z. B. als Weichmacher für Stärkeacetat Diacetin, Triacetin und/oder Zitronensäureester, wie Citroflex eingesetzt werden. Für die Herstellung von Stärkewerkstoffen eignen sich insbesondere Stärkederivate mit einem Amylosegehalt von mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% oder reine Amyloserivate.

Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften werden für die Weiterverarbeitung zu Stärkewerkstoffen Stärkederivate bevorzugt, welche durch Modifizierung einer Mais- oder Erbsenstärke erhalten wurden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Weiterverarbeitung des Stärkezwischenproduktes umfaßt weiterhin auch die Verarbeitung des Stärkewerkstoffes zu Formteilen durch Pressen, Extrusion oder Spritzguß bzw. zu Filmen oder Folien durch Gießen aus Lösung oder Dispersion.

Die erfindungsgemäß hergestellten Stärkeacylverbindungen zeigen im Vergleich zu denen, die gemäß dem Stand der Technik erhalten werden, deutlich veränderte Eigenschaften. So lösen sich erfindungsgemäße Acylverbindungen vollständig in den für sie geeigneten Lösungsmitteln, wie etwa Aceton, Chloroform und Essigester für Stärkeacylverbindungen mit hohem Substitu-

tionsgrad, wobei je nach Konzentration mehr oder weniger hochviskose Flüssigkeiten entstehen. Dies trifft auch für Stärkeacylverbindungen mit Substitutionsgraden von deutlich kleiner 2,5 zu. Dagegen lösen sich Stärkeacylverbindungen, welche gemäß dem Stand der Technik hergestellt werden, selbst bei Substitutionsgraden von fast 3 nicht vollständig in Chloroform und Essigester. Vielmehr verbleiben deutlich erkennbare Trübungen. Je niedriger der Substitutionsgrad der gemäß dem Stand der Technik erzeugten Stärkeacylverbindungen ist, um so ausgeprägter sind diese Trübungen, wobei schon bei einem Substitutionsgrad von 2,5 wolkige Flockungen in den jeweiligen Lösungsmitteln erkennbar sind, nicht jedoch bei den erfindungsgemäß erzeugten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Stärkeacylverbindungen zeigen somit bei gleichem Substitutionsgrad ein homogeneres Lösungsverhalten als solche, die nach dem Stand der Technik hergestellt sind.

Ebenso ist die Viskosität der gemäß dem Stand der Technik erzielten Stärkeacylverbindungen im Vergleich zu denen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Acylverbindungen selbst bei durchschnittlich gleichem Substitutionsgrad und gleichem Lösungsmittel-Feststoff-Verhältnis deutlich unterschiedlich.

Die in einem Lösungsmittel aufgelösten erfindungsgemäßen Stärkeacylverbindungen zeigen ausgezeichnete Filmbildungseigenschaften. So besitzen Filme, die nach dem Gießverfahren aus erfindungsgemäßen Stärkeverbindungen hergestellt wurden, brillante Transparenz. Vergleicht man diese Transparenz und Filmbildungseigenschaften mit Stärkeacylverbindungen, die gemäß dem Stand der Technik erzeugt wurden, so sind auch hier deutliche Unterschiede zu erkennen. Bekannte Acylverbindungen, insbesondere solche mit niedrigem Substitutionsgrad, weisen stets "Stüppen" und Trübungen auf. Bei Stärkeacylverbindungen mit Substitutionsgraden kleiner als 2,5, welche gemäß dem Stand der Technik hergestellt sind, lassen sich brillant transparente Filme nicht mehr erzeugen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Stärkeacylverbindungen ergeben selbst bei kleinen Substitutionsgraden Filme mit brillanter Transparenz.

Erfindungsgemäße Produkte zeigen nicht nur Unterschiede in ihrer Löslichkeit, ihrem unterschiedlichen Filmbildungscharakter und im Verhalten der Filme, sondern auch bei den thermoplastisch verarbeiteten Stärkewerkstoff-Formmassen. So weichen die Reckfähigkeit, die Elastizität, die Knitterfestigkeit, der Glaspunkt u.a.m. von erfindungsgemäßen Stärkeacylverbindungen, von solchen, die gemäß dem Stand der Technik hergestellt und analog verarbeitet wurden, ab.

Die Vorteile der Erfindung, insbesondere gegenüber dem Stand der Technik, sind:

- a) es wird ein Stärkezischenprodukt bereit gestellt, dessen Hydroxygruppen gleichmäßig aktiviert sind und die ihre Aktivierung auch bei längerer Lagerung nicht verlieren
- b) im Aktivierungsverfahren muß nur eine sehr verdünnte Lauge eingesetzt werden, was umweltfreundlicher ist
- c) im Aktivierungsverfahren genügen niedrige Temperaturen, was energie- und kostensparend ist
- d) im Aktivierungsverfahren sind nur kurze Reaktionszeiten notwendig, was ebenfalls energie- und kostensparend ist
- e) als Folge der äußerst milden Reaktionsbedingungen im Aktivierungsverfahren finden keine Ketten-

spaltungsreaktionen statt, d. h. die Kettenlänge der eingesetzten Stärke bleibt erhalten

f) als Folge der äußerst milden Reaktionsbedingungen im Aktivierungsverfahren entstehen keine oder wesentlich weniger Zersetzungsprodukte bzw. Verunreinigungen

g) Zersetzungsprodukte und Verunreinigungen verbleiben im Filtrat oder lassen sich durch einfaches Umfällen aus dem Produkt entfernen, wobei sich das Lösungs- bzw. Fällungsmittel durch Destillation zurückgewinnen läßt

h) aus dem hochaktivierten Stärkezischenprodukt können bei wesentlich kürzeren Reaktionszeiten (erfindungsgemäße Derivatisierungsreaktion verläuft drei- bis viermal so schnell wie die gemäß dem Stand der Technik) und unter milden Reaktionsbedingungen Stärkederivate, insbesondere solche mit hohen Substitutionsgraden, erhalten werden, die nach dem Stand der Technik nicht zugänglich sind

i) die Ausbeute der Stärkederivate beträgt mehr als 90%, bezogen auf das eingesetzte in hochaktivierter Form vorliegende Stärkezischenprodukt

j) die Derivatisierung des Stärkezischenprodukts liefert sehr homogene Derivatisierungsprodukte mit neuen Eigenschaften, die nach dem Stand der Technik bisher nicht zugänglich sind.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Herstellung von erfindungsgemäßem Stärkezischenprodukt

Beispiel 1

150 g Hylon VII (Maisstärke mit einem Amylosegehalt von ca. 70 Gew.-%) wurden in 500 ml Wasser suspendiert. Nach 30 Minuten Rühren wurde abgesaugt und in einem 2000 ml-Rundkolben erneut in 500 ml Wasser angerührt. Danach wurden 15 g Natriumhydroxid, gelöst in 200 ml Wasser, zugegeben und 90 Minuten lang bei 40°C gehalten, wobei die Reaktionslösung gelb wird. Der resultierende Stärkekleister besaß in etwa die Viskosität von Honig. Nach dem Abkühlen wurde die Stärke mit 300 ml Methanol ausgefällt. Nach Homogenisierung am Ultraturax wurde die ausgefällte Stärke abgesaugt und noch zweimal mit je 1000 ml Methanol am Ultraturax homogenisiert. Die abgesaugte Stärke wurde auf der Fritte mit 500 ml Methanol gewaschen. Trocknung des noch feuchten Produkts erfolgte ca. 1 Stunde lang am Vakuumrotationsverdampfer bei 40°C und 100 mbar. Nach Ausbreitung auf Filterpapier und Trocknen an Luft über Nacht wurden 131,5 g pulveriges Stärkezischenprodukt in hochaktivierter Form erhalten.

Beispiel 2

Aus 250 g Maisstärke mit einem Amylosegehalt von 85 Gew.-%, 800 ml Wasser und 25 g Natriumhydroxid, gelöst in 300 ml Wasser, sowie 3000 ml Methanol wurde analog Beispiel 1 ein Stärkezischenprodukt in hochaktivierter Form hergestellt. Nach Trocknen im Vakuum-Exsikkator betrug die Ausbeute 267 g.

Beispiel 3

1250 g Jetkocherlösung von Hylon VII (Emslandstär-

ke, 20%ig) 25 g Natriumhydroxid, gelöst in 100 ml Wasser, wurden analog Beispiel 1 im Ölbad 60 Minuten lang bei 40°C gehalten. Danach erfolgte Fällung mit Methanol/Aceton. Es resultierten 284 g Stärkezwischenprodukt mit 11,5% Restfeuchte.

Weiterverarbeitung des Stärkezwischenprodukts

Beispiel 4: Herstellung von Stärkeacetat mit Substitutionsgrad von ca. 2,5

Nachfolgende Acylierung wurde in einer Reaktionsapparatur bestehend aus einem 2000 ml-Dreihalskolben, KPG-Rührer, einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter ausgeführt.

100 g Stärkezwischenprodukt aus Beispiel 1 wurde mit 326 ml Acetanhydrid 1 Stunde lang im Ölbad mit einer Temperatur von 140°C erwärmt (Innentemperatur ca. 120°C). Dabei entstand eine honigartige Masse mit seidigem Glanz. Danach wurden 45 ml vergälltes Ethanol langsam zugetropft. Nach 30 Minuten Rühren wurden 20 ml Ethanol abdestilliert. Nach Abkühlung auf 80°C wurden insgesamt 1500 ml Methanol zugegeben. Nach weiterem Abkühlen wurde abgesaugt, zweimal mit je 1000 ml Methanol angerührt und mit dem Ultraturax gemischt und anschließend abgesaugt. Nach dem Waschen auf der Nutsche mit 500 ml Methanol wurde abgesaugt und das Stärkederivat an der Luft getrocknet. Es resultierten 140 g Stärkeacetat mit einem Substitutionsgrad von ca. 2,5 bis 2,56.

Beispiel 5: Herstellung von Stärkeacetat mit einem Substitutionsgrad von ca. 2,8

Beispiel 4 wurde wiederholt, die Reaktionszeit betrug jedoch 3 Stunden anstelle von 1 Stunde. Es resultierten 132 g Stärkeacetat mit einem Substitutionsgrad von ca. 2,8 bis 2,84.

Beispiel 6: Herstellung eines gemischten Stärkeesters aus Palmitinsäure und Acetanhydrid (DS ca. 2,6)

50 g Stärkezwischenprodukt aus Beispiel 1 wurden mit 165 ml Acetanhydrid unter Rühren am Rückfluß im Ölbad mit einer Temperatur von 140°C erwärmt. Nach 5 Minuten war die Mischung fast klar. Es wurden nun 13 g Palmitinsäure, gelöst in 20 ml Acetanhydrid, zugefügt. Nach 60 Minuten Reaktionszeit wurden 23 ml vergälltes Ethanol zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten Laufzeit wurde mit insgesamt 500 ml Methanol gefällt, wobei das Produkt feinkörnig ausfiel. Nach dem zweimaligen Waschen mit je 500 ml Methanol wurde abgesaugt und das Stärkederivat an der Luft getrocknet. Es resultierten 77 g feinkörniges Pulver; der Substitutionsgrad betrug ca. 2,6 bis 2,62.

Beispiel 7: Herstellung von Stärkeacetat mit einem Substitutionsgrad von ca. 2,9

Aus 100 g Stärkezwischenprodukt aus Beispiel 2 wurden analog Beispiel 4 119 g Stärkeacetat mit einem Substitutionsgrad von ca. 2,85 bis 2,9 erhalten.

Beispiel 8: Herstellung von Stärkeacetat mit einem Substitutionsgrad von ca. 3

50 g Stärkezwischenprodukt aus Beispiel 3 wurden mit 165 ml Acetanhydrid 105 Minuten lang im Ölbad

von ca. 140°C gehalten. Analog Beispiel 4 erfolgte die Zugabe von 23 ml vergälltes Ethanol sowie von 500 ml Methanol nach Abkühlen auf ca. 96°C.

Nach Absaugen und zweimaligem Waschen mit je 250 ml Methanol und Lufttrocknung wurden 66 g Stärkeacetat mit einem Substitutionsgrad von ca. 2,95 bis 3 erhalten.

Beispiele 9 bis 11: Herstellung von Preßfolien

Je 3,5 g Stärkederivat aus den Beispielen 4 (Beispiel 9), 6 (Beispiel 10) und 7 (Beispiel 11) wurden mit je 1,5 g Triacetin gut durchmischt und 20 bis 30 Minuten stehen gelassen. Anschließend wurde bei 150°C eine Folie gepreßt. Preßbedingungen:

Beispiel 9: 5 t/mehrmals 30 Sekunden
Beispiel 10: 10 t/zweimal 60 Sekunden
Beispiel 11: 5 t/dreimal 30 Sekunden.

Es wurden jeweils klare, transparente und biegsame Folien erhalten.

Beispiele 12 und 13: Herstellung von Gießfolien

Beispiel 12: 7 g Stärkederivat von Beispiel 4 und 3 g Triacetin wurden in 110 g Chloroform unter Rühren bei 70°C am Rückfluß gelöst.
Beispiel 13: 3,5 g Stärkederivat von Beispiel 6 und 1,5 g Triacetin wurden in 55 g heißem Chloroform gelöst.
Aus diesen Lösungen wurden jeweils Gießfolien mit folgenden Eigenschaften hergestellt:

Beispiel 12: wasserklare, mäßig spröde Folie
Beispiel 13: sehr klare, weiche und elastische Folie

Vergleichsbeispiel 1: Herstellung von Stärkeacetat aus jetgekochter Stärke

25 g jetgekochte Hylon VII-Stärke wurden mit 83 ml Acetanhydrid unter Rühren im Ölbad mit einer Temperatur von 140°C erwärmt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, ohne daß eine Umsetzung erfolgte. Es trat keine Viskositätssteigerung ein, auch eine Auflösungsreaktion hat nicht stattgefunden. Es wurde abgesaugt, zweimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und anschließend an der Luft getrocknet. Ausbeute: 23 g

Ergebnis des Vergleichsbeispiels 1

Eine durch Jetkochen gequollene und desintegrierte Stärke befindet sich nicht in einem erfindungsgemäß aktivierten Zustand und läßt sich ohne einen erfindungsgemäßen Aktivierungsschritt nicht zu Stärkederivaten weiterverarbeiten.

Vergleichsbeispiel 2: Aktivierung mit anschließender Neutralisation

Beispiel 1 wurde wiederholt. Allerdings wurde nach dem Abkühlen vor dem Fällern mit Methanol mit Schwefelsäure neutralisiert. Ausbeute an gefällttem Produkt: ca. 120 g.

Produkt aus Vergleichsbeispiel 2 wurde dann analog Beispiel 4 umgesetzt. Dabei fand keine Derivatisierungsreaktion statt.

Ergebnis des Vergleichsbeispiels 2

Wird vor dem Ausfällen der Stärke in Schritt b) des erfindungsgemäßen Aktivierungsverfahrens die alkalische Lösung neutralisiert, so sind die reaktionsfähigen Hydroxygruppen der Stärke nicht aktiviert für eine nachfolgende Derivatisierungsreaktion, d. h., das nach einem Neutralisationsschritt erhaltene "Zwischenprodukt" ist kein erfindungsgemäßes in hochaktivierter Form vorliegendes Stärkezwischenprodukt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines lagerstabilen, hochaktivierten Stärkezwischenprodukts, bei dem die reaktionsfähigen Stärke-Hydroxygruppen durch die folgenden Schritte aktiviert werden:
 - a) Quellung, Desintegration und Lösung der Stärke bei Temperaturen von 20 bis 100°C während einer Zeitspanne von 0,5 bis 3 Stunden mit verdünnter wäßriger Alkalilauge mit einer Konzentration von 0,5–10 Gew.-%, welche in Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge an festem Natriumhydroxid zur Stärke, zugegeben wird,
 - b) Fällung der desintegrierten Stärke aus dieser wäßrig-alkalischen Lösung durch Zugabe eines mit Wasser mischbaren Fällungsmittels,
 - c) Abtrennung der gefällten, in hochaktiver Form vorliegenden Stärke vom Filtrat unter Erhalt eines Stärkezwischenproduktes,
 - d) Trocknung des Stärkezwischenproduktes.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Stärke einen Amylosegehalt von 0 bis 100 Gew.-% besitzt.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, wobei die in Schritt a) verwendete verdünnte wäßrige Alkalilauge eine Konzentration von 1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 4 Gew.-%, besitzt und in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge an festem Natriumhydroxid zur Stärke, eingesetzt wird.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die im Schritt a) verwendete Alkalilauge Natron- oder Kalilauge ist.
5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, wobei Schritt a) bei Temperaturen von 30 bis 60°C, bevorzugt bei 35 bis 45°C, erfolgt.
6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, wobei Schritt a) während einer Zeitspanne von 1 bis 2 Stunden erfolgt.
7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, wobei im Schritt b) als Fällungsmittel Alkohol, bevorzugt Methanol oder Ethanol, oder Mischungen davon mit Aceton, verwendet wird.
8. Stärkezwischenprodukt, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, wobei die Stärke in einer lagerstabilen, hochaktivierten Form vorliegt.
9. Verfahren zur Weiterverarbeitung des Stärkezwischenprodukts gemäß Anspruch 8, welches
 - a) die Umsetzung des Stärkezwischenprodukts zu einer homogenen derivatisierten Stärke durch Reaktion ihrer hochaktivierten Hydroxygruppen mit Modifizierungsmitteln, ausgewählt aus der Gruppe der Ether-, Ester-, Urethan- und Acetal-bildenden Stoffen und wahlweise zusätzlich
 - b) die Verarbeitung der homogenen derivati-

sierten Stärke mit Additiven, insbesondere Weichmachern, zu Stärkewerkstoff sowie c) die Verarbeitung des Stärkewerkstoffes zu Formteilen, Filmen oder Folien.

umfaßt.

10. Verfahren zur Weiterverarbeitung gemäß Anspruch 9, welches die Umsetzung des Stärkezwischenprodukts zu einer homogenen derivatisierten Stärke durch Reaktion ihrer hochaktivierten Hydroxygruppen mit Modifizierungsmitteln, ausgewählt aus der Gruppe der Ether-, Ester-, Urethan- und Acetal-bildenden Stoffen in nichtwäßrigem Medium umfaßt.

11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10, wobei die Modifizierungsmittel Alkylenoxide sind, bevorzugt Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

12. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10, wobei die Modifizierungsmittel organische Säuren und/oder deren Derivate, wie Carbonsäureanhydride und Carbonsäurechloride, sind, bevorzugt gesättigte aliphatische Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen und/oder deren Derivate, besonders bevorzugt Essigsäure und/oder Palmitinsäure und/oder deren Derivate.

13. Verfahren gemäß den Ansprüchen 9 oder 10 bis 12, wobei die homogen derivatisierte Stärke einen Substitutionsgrad von 0,01 bis 3,0, bevorzugt 1,5 bis 3,0, besonders bevorzugt 2,0 bis 3,0 besitzt.

14. Verfahren gemäß Anspruch 9, 11 bis 12, wobei die homogen derivatisierte Stärke im Stärkewerkstoff einen Amylosegehalt von mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt von mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 80 Gew.-% besitzt.

15. Verfahren gemäß den Ansprüchen 9, 11 bis 14, wobei die homogen derivatisierte Stärke im Stärkewerkstoff durch Modifizierung einer Mais- oder Erbsenstärke erhalten wird.

16. Verfahren gemäß den Ansprüchen 9, 11 bis 15, wobei die Formteile durch Pressen, Extrudieren oder Spritzgießen erhalten werden.

17. Verfahren gemäß den Ansprüchen 9, 11 bis 15, wobei die Filme und Folien durch Gießen aus Lösung oder Dispersion erhalten werden.